



# BREVET D'INVENTION

REC'D 22 OCT 2004

WIPO

PCT

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 AOÛT 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE  
PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 e II / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>10 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304492</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>10 AVR. 2003</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet ARMENGAUD AINE 3, Avenue Bugeaud 75116 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) CP 60870			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) MACROMOLECULES AUTO ASSEMBLEES ET PHOTOPOLYMERISEES AUTOUR DE NANOTUBES DE CARBONE, UN PROCEDE POUR LEUR PREPARATION, ET LEURS APPLICATIONS.			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège		3, Rue Michel Ange	
Rue			
Code postal et ville		75116 PARIS Cedex 16	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 44 96 46 19 N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>10 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304492</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
---	--

08 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom		PEAUCELLE	
Prénom		Chantal	
Cabinet ou Société		Cabinet ARMENGAUD AINE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		92-1189	
Adresse	Rue	3, Avenue Bugeaud	
	Code postal et ville	75 111 16 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01-45-53-05-50	
N° de télécopie (facultatif)		01-45-53-80-21	
Adresse électronique (facultatif)		armengau@club-internet.fr	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Mandataire : Chantal PEAUCELLE 92-1189 Le 10 avril 2003		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Page suite N° 1.../1...



Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE

10 AVRIL 2003

LIEU

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0304492

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 @ W / 010702

Vos références pour ce dossier (facultatif)

CP 60870

☒ DÉCLARATION DE PRIORITÉ  
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☒ DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom  
ou dénomination sociale

Université Louis Pasteur

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile

Rue

ou  
siège

Code postal et ville

Pays

4, Rue Blaise Pascal

1617101710 STRASBOURG CEDEX

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

03 90 24 11 20

N° de télécopie (facultatif)

03 90 24 11 30

Adresse électronique (facultatif)

☒ DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☐ Personne morale

☐ Personne physique

Nom  
ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile

Rue

ou  
siège

Code postal et ville

Pays

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☒ SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE  
(Nom et qualité du signataire)

Mandataire : Chantal PEAUCELLE  
92-1189  
Le 10 avril 2003

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI



**« Macromolécules auto assemblées et photopolymérisées  
autour de nanotubes de carbone, un procédé pour leur  
préparation, et leurs applications. »**

L'invention a pour objet des macromolécules auto assemblées et photopolymérisées autour de nanotubes de carbone, un procédé pour leur préparation, et leurs applications.

5 Depuis leur découverte au début des années 1990 par Iijima (Nature 354, 56(1991)), les nanotubes et notamment les nanotubes de carbone, ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés physiques, électroniques ou thermiques. La majorité des applications nécessitent un très  
10 haut niveau de pureté des nanotubes, et de nombreuses méthodes de purifications ont été décrites, que ce soit par oxydation, par filtration ou encore par chromatographie. Très souvent, après ces processus, les nanotubes sont endommagés (oxydation, rognures aux extrémités,...) ou voient leur structure  
15 graphitique modifiée (fonctionnalisation covalente sur les bouts ou les parois latérales des tubes), ce qui entraîne une altération parfois très importante de leurs propriétés.

On mesure donc l'intérêt d'une méthode de purification efficace et non destructive.

20 Les travaux des inventeurs dans ce domaine montrent que certains composés peuvent s'auto-organiser autour de nanotubes en formant des anneaux et les protéger ainsi contre toute détérioration au cours de leur manipulation. Avantageusement, ces composés peuvent être détachés des nanotubes et récupérés  
25 pour des applications d'intérêts, les nanotubes étant alors obtenus avec un niveau de pureté très élevé.

L'invention a donc pour but de fournir de nouveaux composés utilisables pour la protection des nanotubes.

Elle vise également une méthode de purification de  
30 nanotubes mettant en oeuvre ces composés.

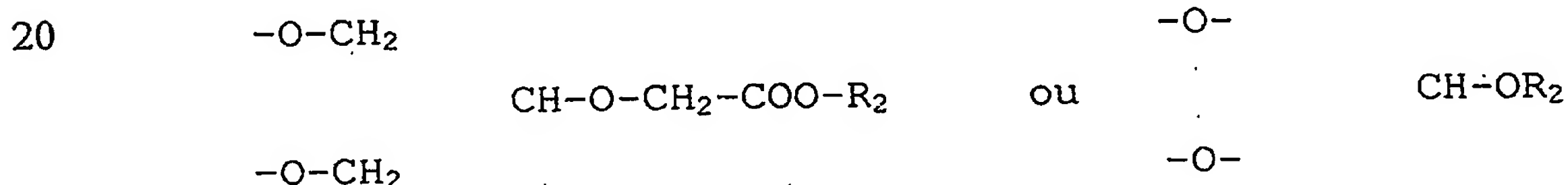
Selon encore un autre aspect, l'invention vise les nouvelles structures avec auto-assemblage desdits composés autour des nanotubes et leurs applications, notamment pour la protection et la purification de nanotubes.

5 Les nouvelles structures avec auto-organisation de macromolécules autour des nanotubes sont caractérisées en ce qu'elles sont essentiellement formées d'anneaux de composés lipidiques polymérisés entourant des nanotubes, ces composés polymérisés étant obtenus à partir de composés lipidiques, 10 comportant une ou deux chaînes A liées à un groupe Z :

- A représentant une chaîne,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-$

- n et m, identiques ou différents, étant des entiers de 1 à 16, et

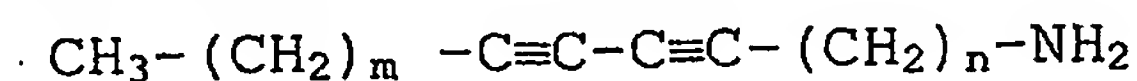
- Z représentant une tête polaire constituée par un groupe 15  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}$ ,  $-\text{NH}_2$  ou  $\text{N}^+(\text{R})_3$ , R étant un alkyle de C1 à C4, et Y un radical  $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_1)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ , avec  $\text{R}_1$  représentant H ou un radical  $\text{COOH}$  dans le cas où A représente une seule chaîne lipidique, ou un groupe de structure :



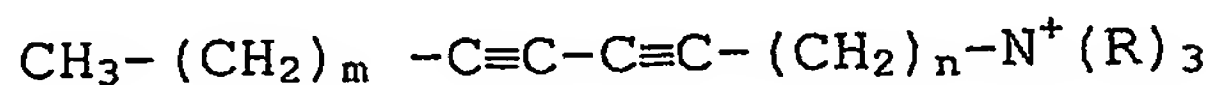
avec  $\text{R}_2$  représentant un groupe  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_1$  étant 25 un radical  $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_3)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ , avec  $\text{R}_3$  représentant H ou un radical  $\text{COOH}$ ,

ou Z ou  $\text{R}_2$  peuvent être également des têtes polaires hydrophiles, neutres, de type sucre ou polysaccharide.

Des composés lipidiques préférés polymérisables sont des 30 lipides amine de formule



ou des ammoniums quaternaires de formule



D'autres composés lipidiques préférés polymérisables sont des lipides acides bi-brins, c'est-à-dire avec deux chaînes A fixées à Z.

D'autres composés encore sont des lipides fonctionnalisés par un groupe chélatant, comme l'acide nitrilotriacétique (NTA) ou l'acide iminodiacétique (IDA).

L'invention vise également un procédé d'obtention des structures définies ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à

- 10 - mettre en contact des nanotubes bruts avec une solution de lipides de manière à former une suspension stable ;
- polymériser les lipides qui se sont auto-arrangés autour des nanotubes ;
- 15 - récupérer les nanotubes enrobés par des anneaux constitués par les lipides polymérisés.

Avantageusement, les nanotubes bruts sont soniqués dans la solution de lipides.

Dans le procédé de l'invention, ces lipides sont en solution dans un milieu aqueux tamponné contenant avantageusement un détergent. On citera comme détergent, le sodium dodécyl sulfate (SDS).

Après la sonication, le détergent est éliminé par dialyse.

La suspension de nanotubes dans le tampon aqueux est soumise à un traitement pour polymériser les lipides.

On a recours à une irradiation sous ultra-violet.

Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention, les structures obtenues sont soumises à un traitement afin de séparer les nanotubes entourés d'anneaux lipidiques polymérisés de toutes les impuretés contenues dans le brut de synthèse des nanotubes.

Cette étape est réalisée par exemple chromatographie par exclusion de taille.

Des phases stationnaires constituées par de la silice à porosité contrôlée, tel que le produit commercialisé sous la dénomination CPG (pour "controlled pore glass") par Millipore Corp., se sont révélées satisfaisantes. Une ou plusieurs étapes de purifications peuvent être réalisées et la porosité avantageusement modifiée selon l'étape de purification. On obtient ainsi des nanotubes de grande pureté.

Il est également possible de retirer les anneaux en appliquant un champ électrique, par exemple dans un dispositif d'électrophorèse.

Les nanotubes entourés de macromolécules polymérisées ainsi obtenus présentent des propriétés avantageuses dans de nombreuses applications.

Les nanotubes entourés des héli-micelles photopolymérisées permettent d'effectuer, notamment, un raccourcissement contrôlé des tubes par sonication.

On sait que les nanotubes monofeuillets sont sensibles à la sonication forte et qu'une exposition prolongée à des ultrasons provoque une forte dégradation des tubes, essentiellement par un phénomène de rognure des nanotubes par leurs extrémités.

De même, on a pu noter que les parois latérales des nanotubes sont fortement endommagées après une sonication intense, ce qui perturbe la structure graphitique des nanotubes et altère leurs propriétés électroniques.

Il s'avère que les nanotubes mono parois de l'invention, qui sont entourés de macromolécules polymérisées, permettent de contrôler leur raccourcissement.

Les inventeurs ont en effet constaté qu'en soumettant des échantillons de nanotubes mono parois, recouverts de lipides polymérisés, tel que décrit ci-dessus, à un traitement de sonication, il est possible de couper les nanotubes et d'atteindre, par exemple, des tailles moyennes de l'ordre de 400 nm après 2 heures de sonication.



Comme illustré dans les exemples, on peut ainsi obtenir des nanotubes mono parois coupés à des tailles voisines sous forme de tubes isolés ou en petits fagots, ce qui montre que la coupure ne s'est pas faite par une rognure aux extrémités, mais plutôt par cassure des nanotubes en deux.

Le lipide polymérisé à la surface des nanotubes sert donc de protection pour les nanotubes.

Les espèces polymériques de l'invention en forme d'anneaux qui ont été détachés des nanotubes de carbone par électrophorèse constituent de nouveaux vecteurs de molécules hydrophobes ou de protéines membranaires, car l'intérieur de ces anneaux est de structure bicouche membranaire.

Comme indiqué ci-dessus, les macromolécules formées de lipides polymérisés à la surface des nanotubes sont hydrophobes dans leur partie interne et hydrophiles dans leur partie externe.

Ils constituent donc des vecteurs d'intérêt pour des molécules hydrophobes dans des milieux aqueux.

L'invention vise donc l'application des anneaux polymériques détachés des nanotubes comme vecteurs de produits hydrophobes.

Les produits hydrophobes auront tendance, lorsqu'on les met en contact avec lesdites macromolécules polymérisées, à se placer à l'intérieur de la poche hydrophobe présentée par les lipides polymérisés. Ces derniers sont solubles en milieu aqueux en raison de leur partie hydrophile extérieure et l'ensemble lipide/produit hydrophobe sera alors également soluble.

Cette application utilise les nanotubes pour la fabrication de transporteurs de molécules non hydrosolubles en particulier des médicaments et des protéines hydrophobes.

En utilisant des lipides de taille appropriée, il est possible de disposer de recouvrements mimant la membrane cellulaire, les macromolécules polymérisées autour des

nanotubes pouvant être apparentées à des bi-couches lipidiques.

Avec des lipides dont la taille est de l'ordre de grandeur de celle des lipides d'une membrane cellulaire, et des nanotubes de diamètre approprié, l'invention fournit des structures dont les anneaux de recouvrement permettent de solubiliser des protéines membranaires. En mettant en contact, en milieu aqueux, des protéines membranaires avec des anneaux lipidiques polymérisés selon l'invention, la partie hydrophobe des protéines membranaires entre en contact avec l'intérieur des anneaux. Le complexe macromolécule/ protéine est alors soluble en phase aqueuse, ce qui permet de solubiliser des protéines membranaires sans avoir recours à des détergents qui risquent de les endommager ou de les dénaturer.

Selon un autre aspect de grand intérêt, l'invention vise l'application des nanotubes mono et multi feuillets comme moteurs moléculaires.

Les nanotubes mis en œuvre comportent au plus quelques anneaux de lipide polymérisé, de préférence un seul anneau, et sont soumis à un champ électrique alternatif ou non de manière à déplacer le ou les anneaux le long du nanotube.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront donnés dans les exemples qui suivent et en se référant aux figures 1 à 3, qui représentent respectivement des photos au microscope électronique à transmission de structures et de nanotubes selon l'invention,

- les figures 1a et 1b, correspondant respectivement à un échantillon brut de nanotubes mono parois et à un échantillon après une 2<sup>ème</sup> étape de purification ;
- les figures 2a et 2b, correspondant respectivement à un échantillon brut de nanotubes multi feuillets et à un échantillon après une 2<sup>ème</sup> étape de purification ; et
- la figure 3 a des nanotubes mono parois coupés après sonication forte d'une heure.

Exemple 1 : procédé d'obtention de structures selon l'invention

Un échantillon de nanotubes bruts mono ou multi feuillets, quel que soit le procédé de synthèse, est soniqué pendant 5 min dans une solution de lipide (11,8) NTA (lipide à fonctionnalité nitrilotriacétique), à une concentration de 1mg/mL de tampon Tris (pH8) contenant 1% de SDS. Après sonication, les nanotubes sont sous forme de suspension stable dans le tampon aqueux. Le détergent est éliminé par dialyse contre du Tris sans SDS, pendant 48 h, en changeant le Tris toutes les 12 h. Une fois la dialyse terminée, on polymérise le lipide qui s'est auto-arrangé autour des nanotubes en irradiant l'échantillon sous UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) pendant 1 h, et on récupère les structures formées.

15 Exemple 2 : procédé de purification de nanotubes

On utilise la technique de chromatographie par exclusion de taille avec comme phase stationnaire du CPG, commercialisé par Millipore Corp. (Lincoln Park, NJ, EUA).

Une première étape de purification est réalisée avec du CPG 3 000 A ayant une taille de pores moyenne de 300nm. Cette phase stationnaire est placée dans une colonne de 14 cm x 0,7 cm, et conditionnée avec une solution aqueuse de SDS à une concentration de 0,25%.

0,5mL de suspension de nanotubes irradiés (1mg/mL) monoparois ou multifeuillets, et déposé sur la colonne et est élué avec du SDS aqueux à une concentration de 0,25%. Le flux de l'éluant est réglé à environ 10mL/h. Après un volume mort de 4mL, on collecte 6 fractions de 2mL que l'on observe par microscopie électronique à transmission (TEM).

30 Pour les nanotubes multifeuillets, on observe un maximum de tubes dans la première fraction avec quelques impuretés (Fig.1). Les fractions suivantes contiennent essentiellement du carbone amorphe et d'autres impuretés, et quelques rares nanotubes. La première fraction est alors engagée dans une

deuxième étape de purification en déposant 0,5mL sur une colonne de 14 cm x 0,7cm contenant du CPG 1400 A (taille moyenne des cavités : 140 nm). Le même éluant est utilisé, et après un volume mort de 6mL, on récupère 6 fractions de 0,5mL, le flux d'éluant étant réglé à environ 10mL/h. Des observations TEM ont montrés que la deuxième fraction contenait des nanotubes multifeuillets purs, pratiquement dépourvus d'impuretés.

Le même procédé est utilisé pour la purification des nanotubes monoparois. Après la première étape de purification sur la colonne CPG 3000 A, on collecte des fractions de 2mL après un volume mort de 4mL.

L'observation au microscope montre que la première des 6 fractions contient les nanotubes les plus purs (Fig.2).

Les fractions suivantes contiennent très peu de nanotubes et une grande majorité d'impuretés. La première fraction est réengagée dans un nouveau cycle de purification, en utilisant une nouvelle colonne CPG 3000 A (volume mort : 2 mL ; 6 fractions de 0,5 mL). On récupère 6 fractions. L'observation au microscope montre que les fractions 4 et 5 contiennent des nanotubes monoparois avec une pureté supérieure à 95% (Fig.3).

Les échantillons de nanotubes purifiés sont assemblés et centrifugés jusqu'à l'obtention d'un dépôt noir et d'un surnageant translucide. On enlève le surnageant et on lave les nanotubes déposés avec de l'eau pure afin d'enlever le reste de détergent.

Après 3 min de sonication, on centrifuge à nouveau l'échantillon, on enlève le surnageant, et on recommence les étapes de lavage, sonication et centrifugation à 3 reprises.

Le solide déposé après la dernière centrifugation est lyophilisé pour donner un échantillon sec de nanotubes propres recouverts de lipides polymérisés.



Exemple 3 : Procédé d'obtention des nanotubes dépourvus de polymère lipidique

Les nanotubes obtenus dans l'exemple 2 sont portés à une température supérieure à 90°C pendant environ 14 h dans du tampon Tris, ce qui conduit à la destruction des lipides polymérisés. Un lavage avec un solvant organique, comme par exemple le méthanol ou l'éthanol, permet d'enlever le reste de polymère.

Exemple 4 : Procédé d'obtention d'anneaux lipidiques polymérisées utilisables en tant que vecteurs de molécules ou de protéines hydrophobes

Les nanotubes entourés de macromolécules polymériques sont soumis à une électrophorèse sur gel d'agarose en utilisant un électrolyte contenant un tampon Tris + glycine avec 0,1% de SDS. Ainsi, les anneaux moléculaires peuvent être détachés des nanotubes de carbone et récupérés afin d'être utilisés dans d'autres applications.

Exemple 5 : Préparation d'un nanotube avec anneaux de macromolécules polymérisées utilisables comme moteurs moléculaires

On mélange une faible proportion de lipide photopolymérisable avec un autre lipide non photopolymérisable choisi parmi des lipides ne formant pas de micelles mixtes, en solution aqueuse, avec le lipide photopolymérisable. Un lipide non photopolymérisable approprié contient une extrémité faiblement perfluorée, qui ne formera des micelles qu'avec des lipides du même type et ne formera pas de micelles mixtes avec des lipides entièrement hydrogénés.

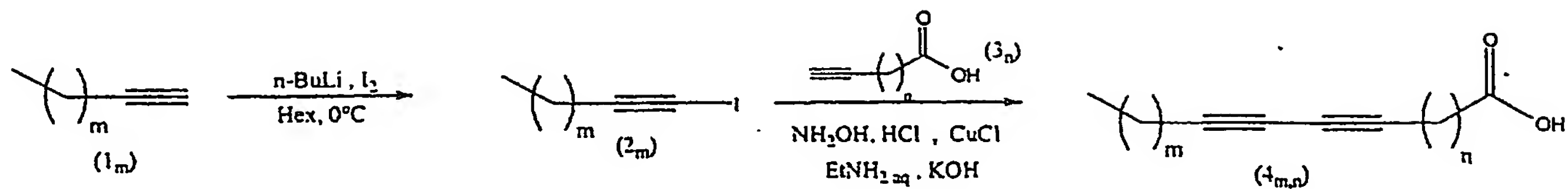
On procède comme indiqué ci-dessus. On obtient des nanotubes avec deux types de micelles et donc deux types d'anneaux, un seul étant photopolymérisable. Etant donné que les lipides photopolymérisables sont pris en large défaut par rapport à l'autre type de lipides, il ne se forme que très peu d'arrangements polymérisables sur les nanotubes. Après

irradiation par UV, les produits sont lavés avec un solvant organique, comme le méthanol ou l'éthanol, afin de retirer tout élément nonpolymérisé autour des nanotubes.

Il ne reste alors que quelques anneaux, de préférence un seul anneau, sur le nanotubes qui sont utilisables dans l'application comme nanomoteurs.

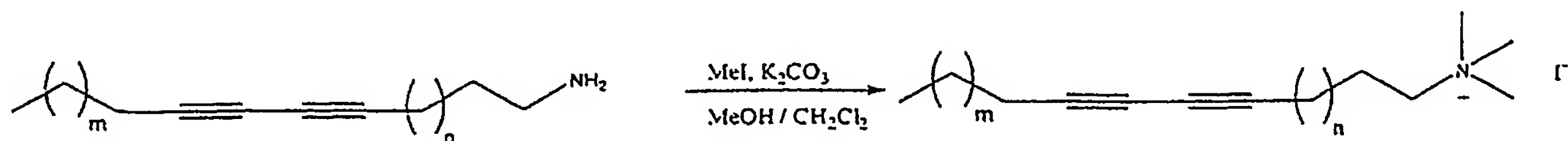
Exemple 6 : Synthèse des composés lipidiques utilisés pour la fabrication des structures de l'invention

**voie 1:**

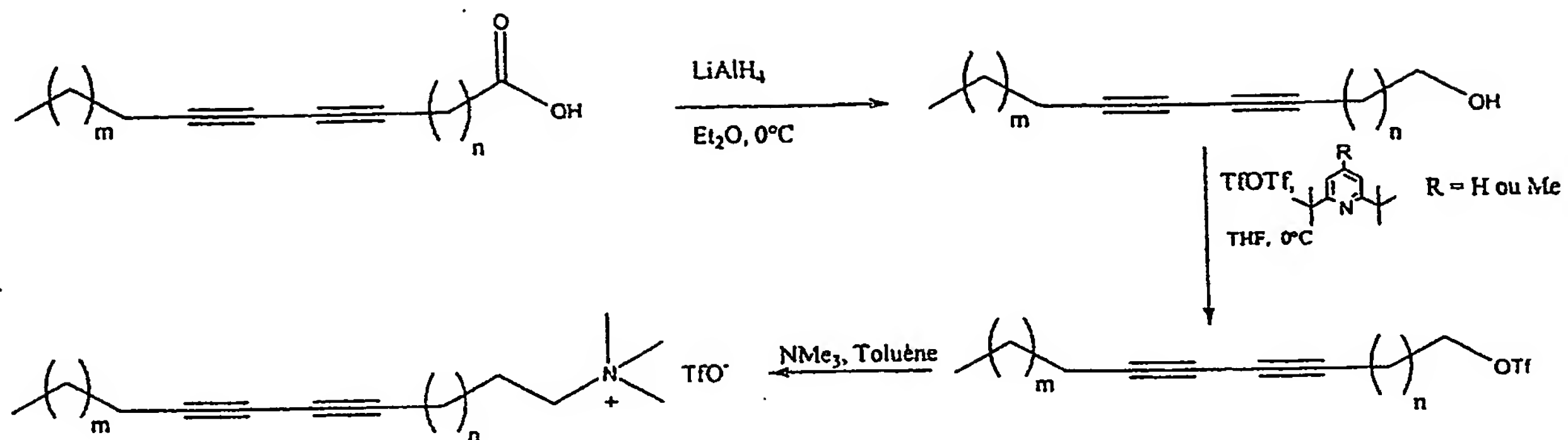


$$\begin{array}{c}
 \text{Polymer with terminal } \text{C}\equiv\text{C} \xrightarrow[\text{Hex, } 0^\circ\text{C}]{\text{n-BuLi, I}_2} \text{Polymer with terminal } \text{C}\equiv\text{C-I} \xrightarrow[\text{EtNH}_2 \text{ aq., KOH}]{\text{NH}_2\text{OH, HCl, CuCl, } \text{Polymer with terminal } \text{C}\equiv\text{C-OH}} \text{Polymer with internal } \text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-OH} \\
 \downarrow \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{acetone} \\
 \text{Polymer with internal } \text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-COOH}
 \end{array}$$

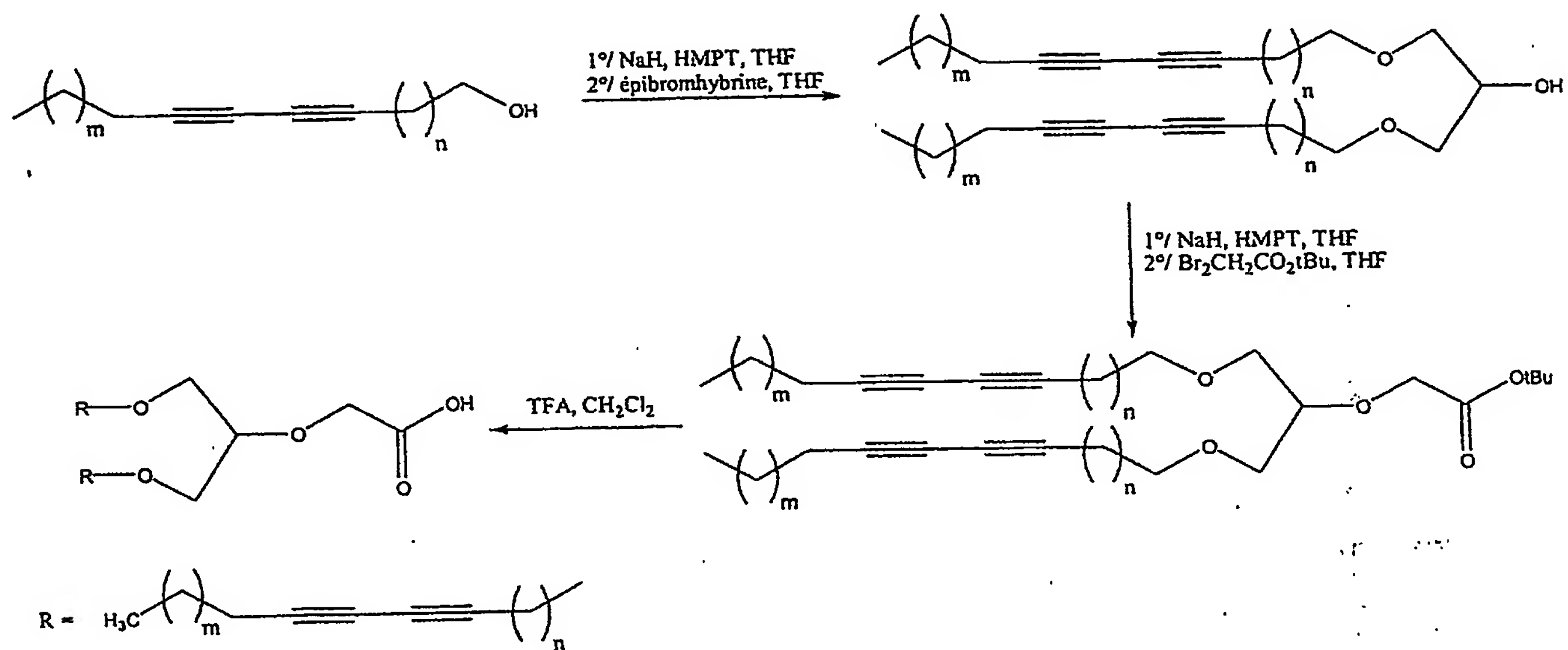
**voie 1:**



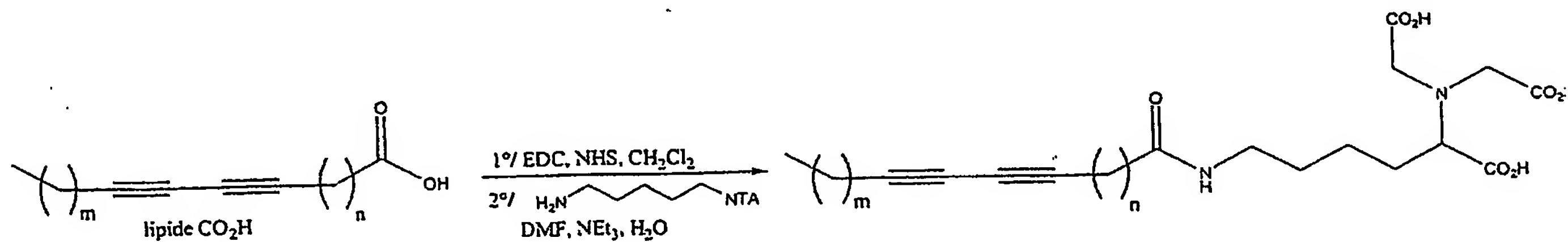
voie 2:



synthèse des lipides acides bibrins:

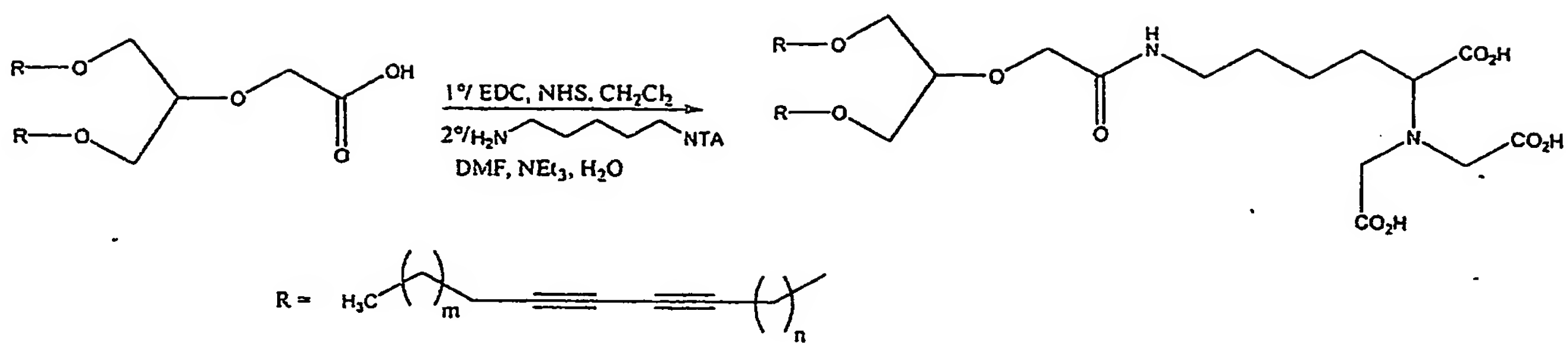


synthèse des lipides NTA:

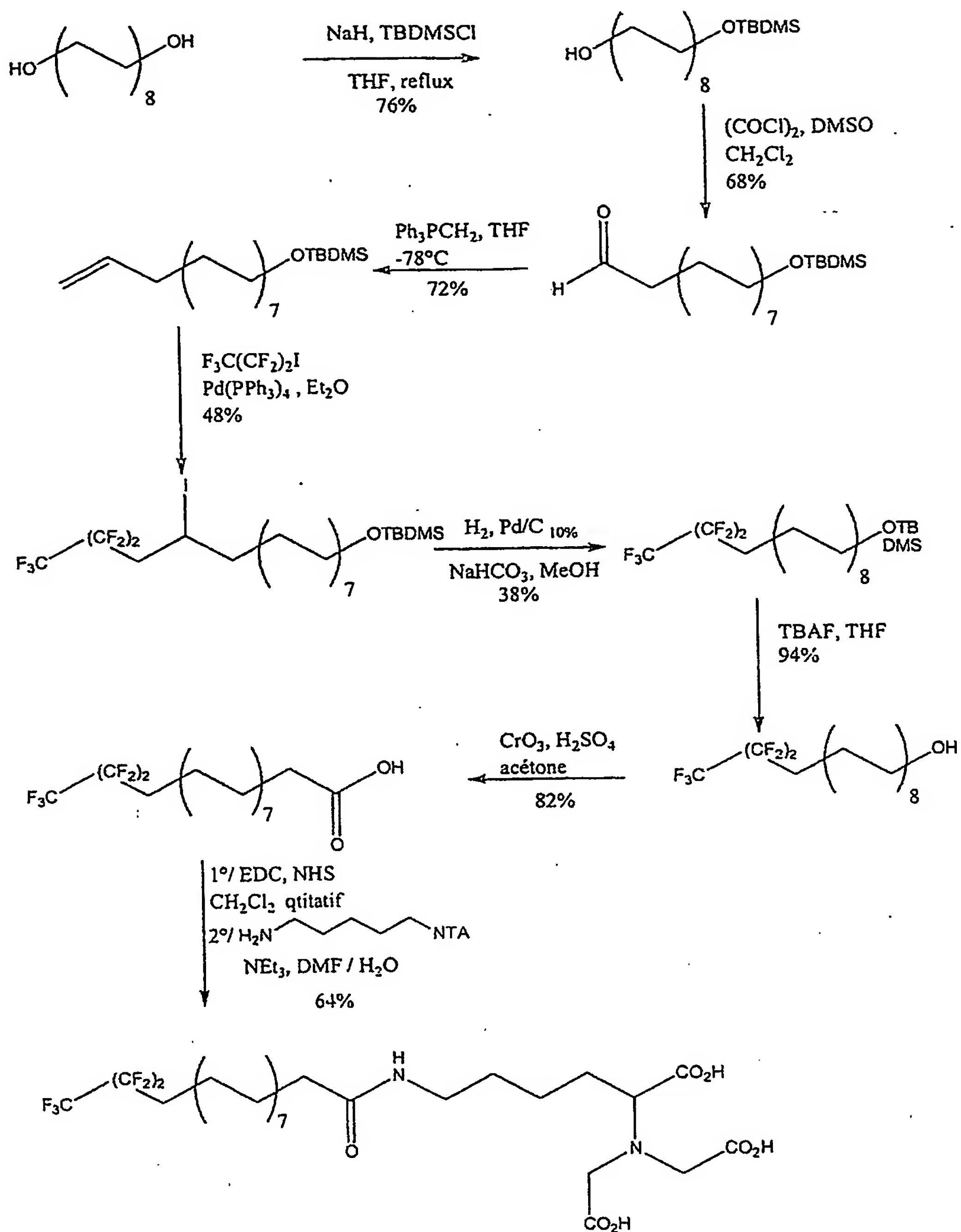


synthèse des lipides NTA bibrins:





synthèse du lipide fluoré:

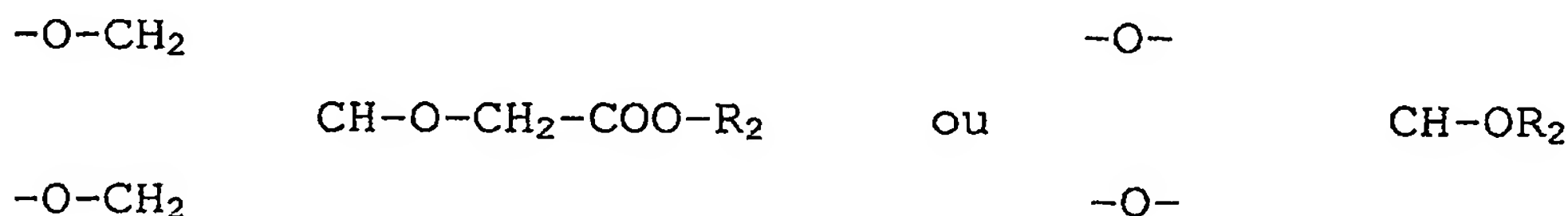


# REVENDICATIONS

1/ Nouvelles structures avec auto-organisation de macromolécules autour des nanotubes, caractérisées en ce qu'elles sont essentiellement formées d'anneaux de composés lipidiques polymérisés entourant des nanotubes, ces composés polymérisés étant obtenus à partir de composés lipidiques, comportant une ou deux chaînes A liées à un groupe Z :

- A représentant une chaîne,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-$ , n et m, identiques ou différents, étant des entiers de 1 à 16, et

- Z représentant une tête polaire constituée par un groupe  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}$ ,  $-\text{NH}_2$  ou  $\text{N}^+(\text{R})_3$ , R étant un alkyle de C1 à C4, et Y un radical  $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_1)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ , avec  $\text{R}_1$  représentant H ou un radical  $\text{COOH}$  dans le cas où A représente une seule chaîne lipidique, ou un groupe de structure :



avec  $\text{R}_2$  représentant un groupe  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_1$  étant un radical  $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_3)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ , avec  $\text{R}_3$  représentant H ou un radical  $\text{COOH}$ ,

ou Z ou  $\text{R}_2$  peuvent être également des têtes polaires hydrophiles, neutres, de type sucre ou polysaccharide.

Z ou  $\text{R}_2$  pouvant être également des têtes polaires hydrophiles neutres de type sucre ou polysaccharide.

2/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont des lipides amine de formule



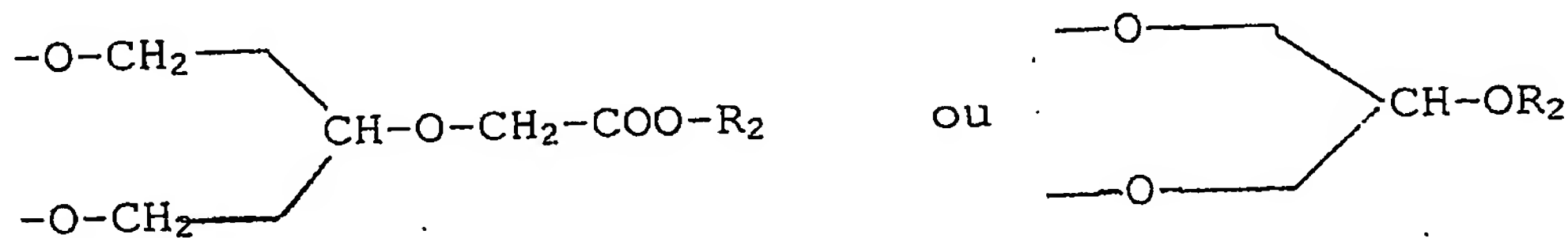
3/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont des

REVENDICATIONS

1/ Nouvelles structures avec auto-organisation de macromolécules autour des nanotubes, caractérisées en ce qu'elles sont essentiellement formées d'anneaux de composés lipidiques polymérisés entourant des nanotubes, ces composés polymérisés étant obtenus à partir de composés lipidiques, comportant une ou deux chaînes A liées à un groupe Z :

- A représentant une chaîne,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-$ , n et m, identiques ou différents, étant des entiers de 1 à 16, et

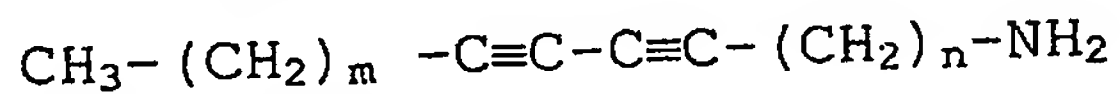
- Z représentant une tête polaire constituée par un groupe  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}$ ,  $-\text{NH}_2$  ou  $\text{N}^+(\text{R})_3$ , R étant un alkyle de C1 à C4, et Y un radical  $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_1)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ , avec  $\text{R}_1$  représentant H ou un radical  $\text{COOH}$  dans le cas où A représente une seule chaîne lipidique, ou un groupe de structure :



avec  $\text{R}_2$  représentant un groupe  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_1$  étant un radical  $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_3)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ , avec  $\text{R}_3$  représentant H ou un radical  $\text{COOH}$ ,

ou Z ou  $\text{R}_2$  peuvent être également des têtes polaires hydrophiles, neutres, de type sucre ou polysaccharide.

2/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont des lipides amine de formule



3/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont des



ammoniums quaternaires de formule  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{R})_3$ .

4/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont des lipides acides avec deux chaînes A fixées à Z.

5/ Structures selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont fonctionnalisés par un groupe chélatant.

6/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont fonctionnalisés par une tête hydrophile neutre de type sucre ou polysaccharide.

7/ Procédé d'obtention des structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- mettre en contact des nanotubes bruts avec une solution de lipides de manière à former une suspension stable ;
- polymériser les lipides qui se sont auto-arrangés autour des nanotubes ;
- récupérer les nanotubes enrobés par des anneaux constitués par les lipides polymérisés.

8/ Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les nanotubes bruts sont soniqués dans une solution de lipides dans un milieu aqueux tamponné contenant avantageusement un détergent, ce dernier étant éliminé ensuite par dialyse, puis la suspension de nanotubes dans le tampon aqueux est soumise à un traitement pour polymériser les lipides.

9/ Procédé de purification de nanotubes, caractérisé en ce qu'on soumet les structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 à un traitement afin d'éliminer les anneaux de composés lipidiques polymérisés entourant les nanotubes.

10/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on soumet lesdites structures à une chromatographie par exclusion de taille.

5 11/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on applique un champ électrique pour retirer les anneaux.

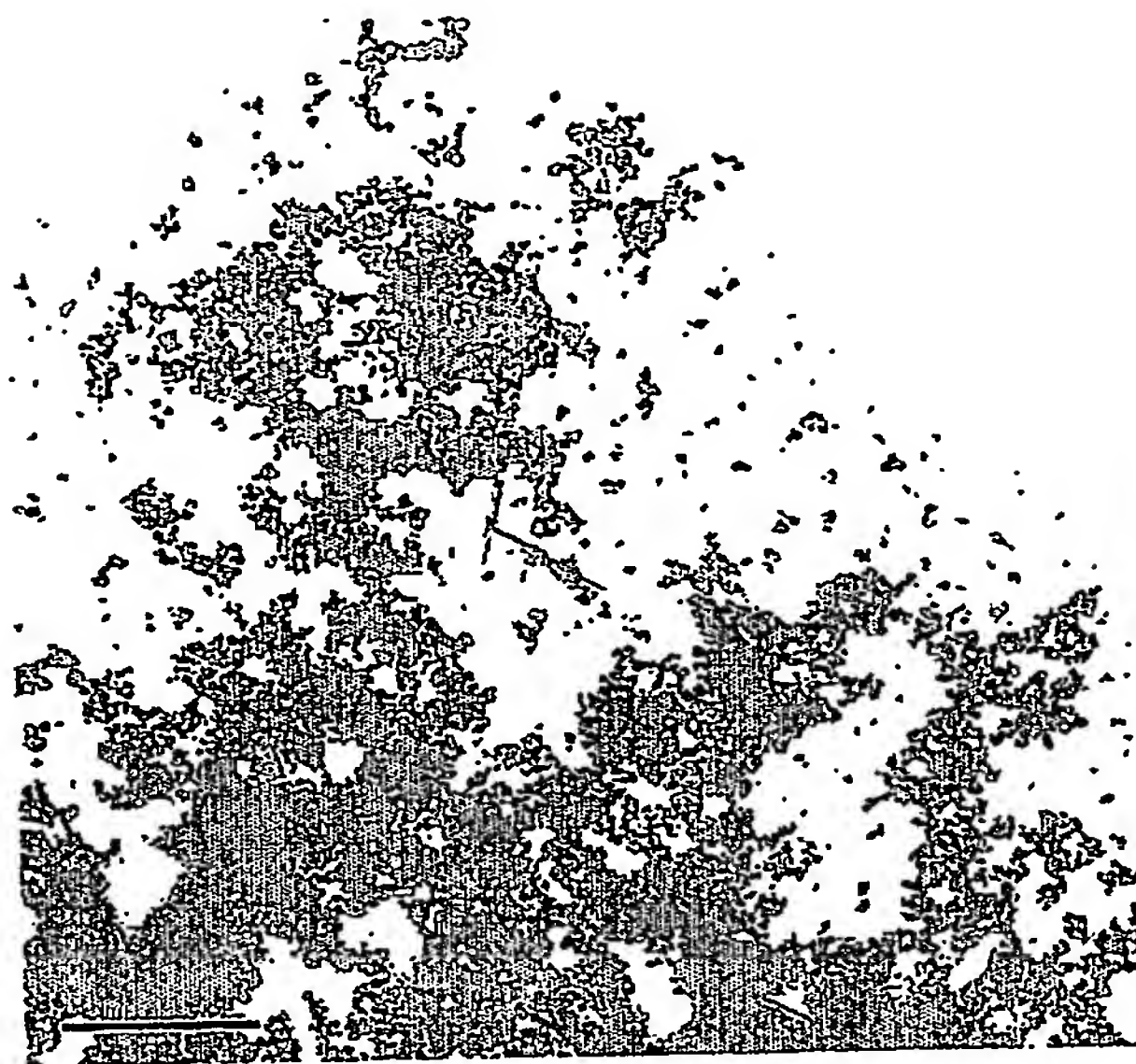
10 12/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on soumet lesdites structures à un chauffage dans du tampon Tris à une température supérieure à 90°C pendant 14 heures environ pour enlever le polymère et restaurer les nanotubes dénudés.

13/ Application des structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour protéger les nanotubes et effectuer si souhaité un raccourcissement contrôlé de ces nanotubes.

15 14/ Application des structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comme vecteurs de molécules hydrophobes ou de protéines membranaires.

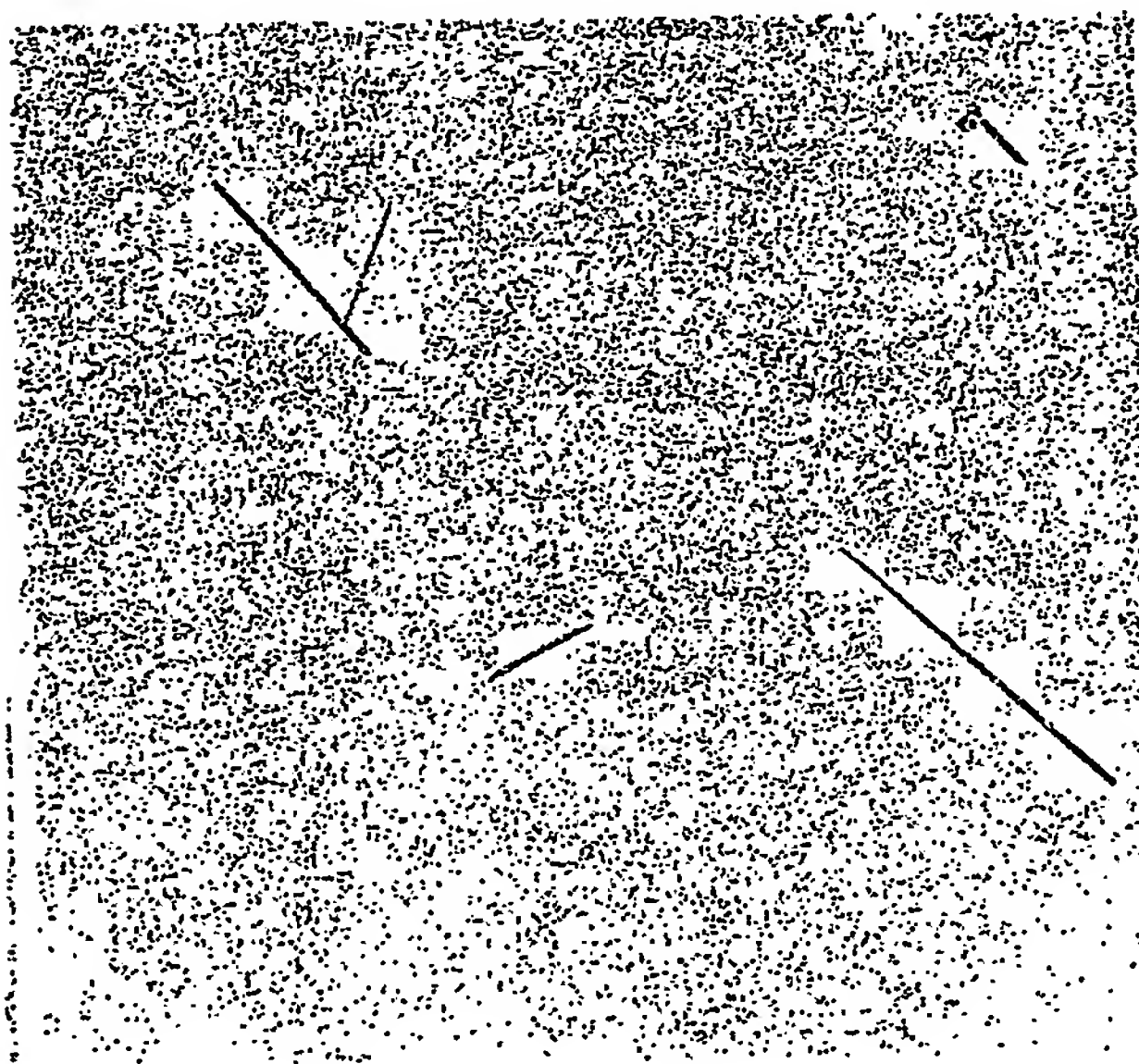
15/ Application des structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comme moteurs moléculaires.

Fig 1a



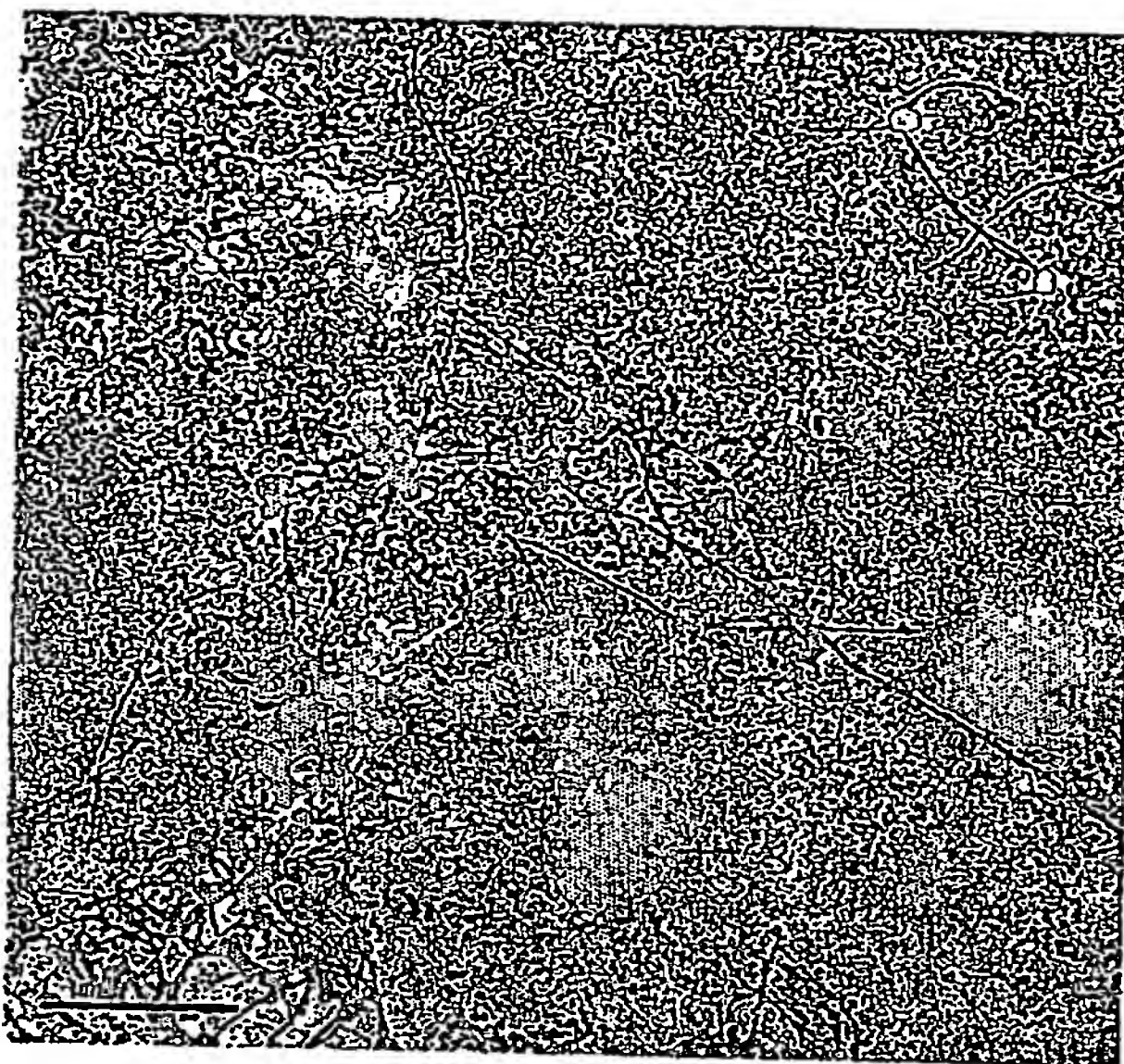
(a)

Fig 1b



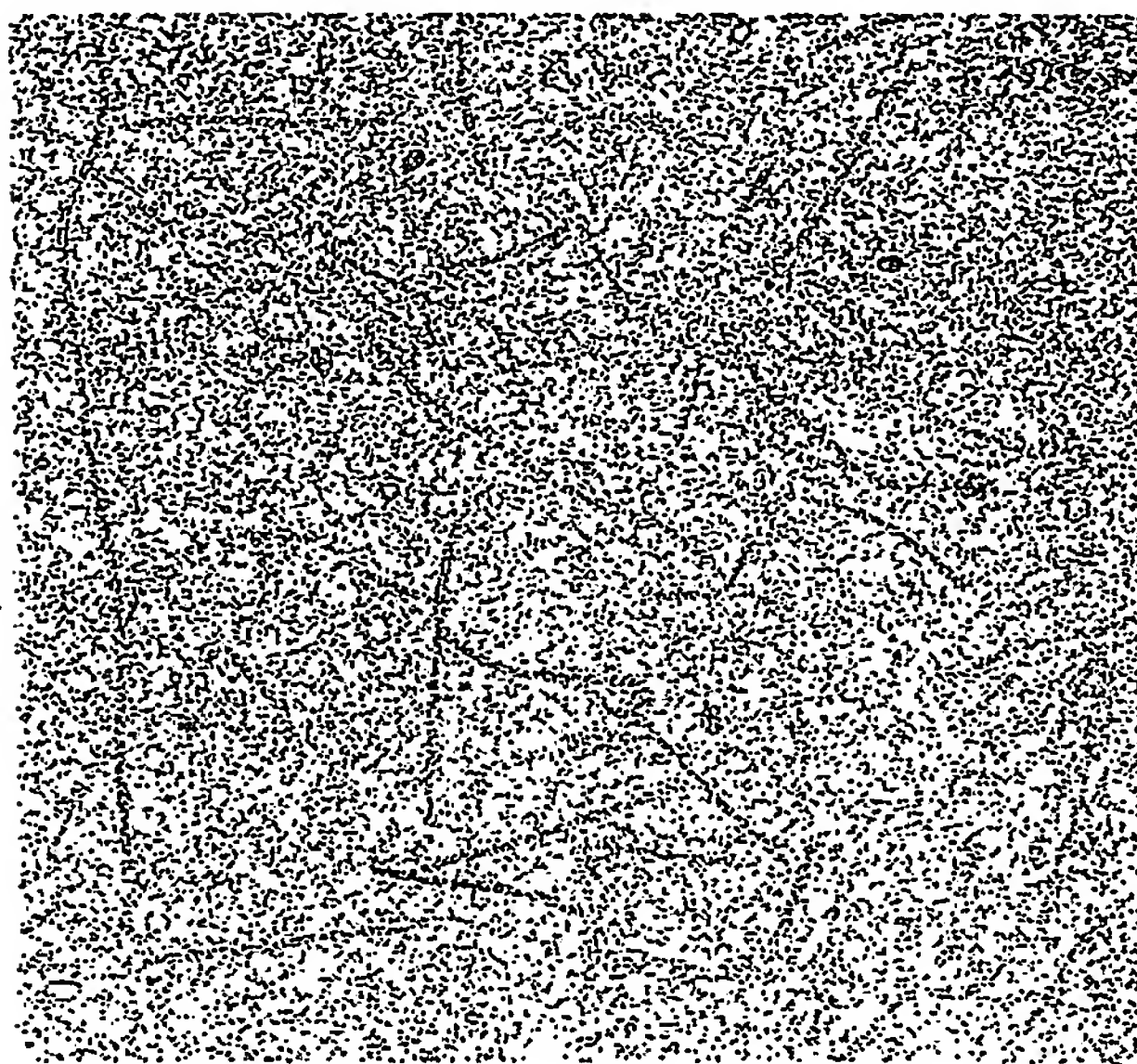
(b)

Fig. 2a



(a)

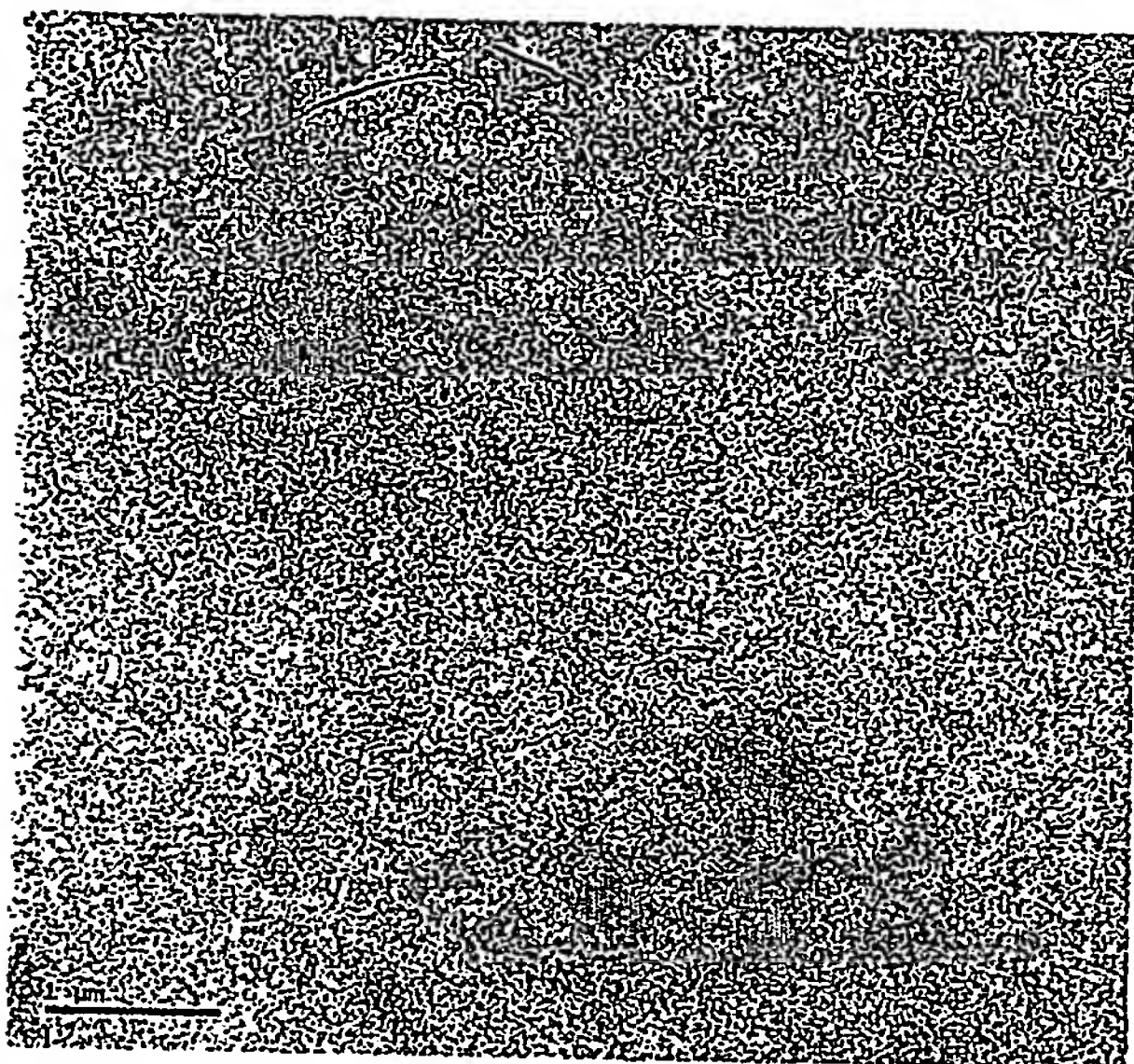
Fig. 2b.



(b)



Fig 3.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		CP 60870
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0304492
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
MACROMOLECULES AUTO ASSEMBLEES ET PHOTOPOLYMERISEES AUTOUR DE NANOTUBES DE CARBONE, UN PROCEDE POUR LEUR PREPARATION, ET LEURS APPLICATIONS.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) UNIVERSITE LOUIS PASTEUR		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	<b>Nom</b>	MIOSKOWSKI
	<b>Prénoms</b>	Charles
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	1, Rue Baudelaire
	<b>Code postal et ville</b>	67200 STRASBOURG
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>2</b>	<b>Nom</b>	RICKLING
	<b>Prénoms</b>	Stéphane
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	2, Rue de Rome
	<b>Code postal et ville</b>	67000 STRASBOURG
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>3</b>	<b>Nom</b>	SCHULTZ
	<b>Prénoms</b>	Patrick
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	15, Rue Exelmans
	<b>Code postal et ville</b>	67640 FEGERSHEIM
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>  Chantal PEAUCELLE 92-1189 Le 10 avril 2003		

PCT/FR2004/000906



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**